

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 9 9 1 0 0

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 7 月 3 1 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 2/16			H01M 2/16	P
D21H 13/14			D21H 5/20	B

審査請求 未請求 請求項の数 1 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 9 0 1 2

(22) 出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 1 月 2 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 8 8 7

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 堀本 耕次

千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 庄子 幸男

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用セパレーター及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 親水性、保液性ならびに耐アルカリ性に優れたアルカリ電池用セパレーター及びその製法を提供する。

【解決手段】 ポリビニルアルコール含量が 1. 0 ないし 1 0. 0 重量%のポリオレフィン系合成バルブを、乾燥状態にて、1 0 0℃以上かつ前配合成バルブの融点以下の温度で熱処理した後、湿式抄紙するか、あるいは、上記熱処理した後の合成バルブに、ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーを混合して湿式抄紙して乾燥後、前配合成バルブの融点以下かつ前記ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融点以上の温度で熱融着することによって得られたアルカリ電池用セパレーターおよびその製法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルアルコール含量が 1. 0 ないし 1 0. 0 重量%のポリオレフィン系合成バルブを、乾燥状態にて、1 0 0℃以上かつ前配合成バルブの融点以下の温度で熱処理した後、湿式抄紙することによって得られたことを特徴とするアルカリ電池用セバレーターの。

【請求項 2】 ポリビニルアルコール含量が 1. 0 ないし 1 0. 0 重量%のポリオレフィン系合成バルブを、乾燥状態にて、1 0 0℃以上かつ前配合成バルブの融点以下の温度で熱処理したもの 4 0 ないし 9 5 重量%にポリオレフィン系熱融着繊維バインダー 5 ないし 6 0 重量%を混合して湿式抄紙して乾燥後、前配合成バルブの融点以下かつ前記ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融着温度以上の温度で熱処理することによって得られたことを特徴とするアルカリ電池用セバレーター。

【請求項 3】 前記配合成バルブが、エマルジョンをフラッシュ紡糸して作製されたものである請求項 1 または 2 項に記載のアルカリ電池用セバレーター。

【請求項 4】 界面活性剤が前記熱処理の前段階あるいは後段階で存在する請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セバレーター。

【請求項 5】 前記ポリオレフィン合成バルブの比表面積が $0. 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セバレーター。

【請求項 6】 前記ポリオレフィン合成バルブがポリエチレン合成バルブである請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セバレーター。

【請求項 7】 前記請求項 1 記載のアルカリ電池用セバレーターの製法であって、乾燥状態にて、1 0 0℃以上、融点以下の温度で熱処理したポリオレフィン合成バルブを湿式抄紙し、1 0 0℃以下の熱風により乾燥することを特徴とするアルカリ電池用セバレーターの製法。

【請求項 8】 請求項 7 記載の熱処理したポリオレフィン系合成バルブ 4 0 ないし 9 5 重量%に、ポリオレフィン系熱融着繊維バインダー 5 ないし 6 0 重量%を混合して湿式抄紙し、乾燥後、前記ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融着温度以上、合成バルブの融点以下の温度で熱処理することを特徴とするアルカリ電池用セバレーターの製法。

【請求項 9】 前記配合成バルブの融点以下かつ前記ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融着温度以上の温度で熱処理した後、8 0 ないし 1 0 0℃の熱水で処理する請求項 8 に記載のアルカリ電池用セバレーターの製法。

【請求項 10】 界面活性剤が前記熱処理の前段階あるいは後段階で存在する請求項 7 または 8 に記載のアルカリ電池用セバレーターの製法。

【請求項 11】 前記ポリオレフィンの比表面積が $0. 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である請求項 7 ないし 1 0 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セバレーターの製法。

【請求項 12】 前記ポリオレフィン合成バルブがポリエチレン合成バルブである請求項 7 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載のアルカリ電池用セバレーターの製法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池などのアルカリ電池に用いるセバレーター及びその製法に関するものであり、より詳しくは、特定の合成バルブを素材とした親水性に優れたアルカリ電池用セバレーター及びその製法に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】アルカリ電池用セバレーターには、従来、親水性に優れたポリアミド繊維の不織布や、耐アルカリ性に優れたポリオレフィン繊維の不織布が使用されている。しかし、ポリアミド繊維は繰り返し使用することにより、アルカリ電解液中で分解し窒素酸化物を生成し、電池寿命を縮めると云う欠点がある。また、ポリオレフィン繊維は、元来、疎水性であるため、界面活性剤により親水処理がなされているが、界面活性剤は電解液中で徐々に劣化し、その性能が失われ、やがて親水性がなくなると云う欠点がある。

【0 0 0 3】また、近年には、ポリオレフィン繊維の欠点を改良した親水性に優れたスルホン化ポリオレフィン繊維の不織布も使用されるに到っている。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記のスルホン化ポリオレフィン繊維は、スルホン化の過程で濃硫酸若しくは発煙硫酸を使用し、かつ、歩留まりが悪いことから、コストの高いものとなっている。

【0 0 0 5】本発明者は、かかる従来技術の問題点を認識し、その改良を目的として研究を重ね、特定の合成バルブを素材とすることによって、安価に製造できると共に、親水性、保液性ならびに耐久性に優れたアルカリ電池用セバレーターを開発し、特願平 7 - 3 2 9 2 5 9 号として特許出願をしている。

【0 0 0 6】本発明者は、前記発明を追試し、更に研究を継続する過程で、上記素材の合成バルブとして、上記発明とは異なる他の素材を用いることにより、上記発明と同様に優れた特性を有するアルカリ電池用セバレーターが得られることを知見し、この知見を元にして本発明を完成した。

【0 0 0 7】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、安価に製造でき、親水性、保液性かつ耐久性に優れたアルカリ電池用セバレーター及びその製法を提供することにある。

【0 0 0 8】

【課題を達成するための手段】本発明は、前記目的を達成するために提案されたものであって、特定の処理を行った後のポリオレフィン合成バルブを素材として用いる

点に特徴を有するものである。

【 0 0 0 9 】すなわち、本発明によれば、ポリビニルアルコール含量が 1 . 0 ないし 1 0 . 0 重量%のポリオレフィン系合成バルブを、乾燥状態にて、1 0 0 ℃以上かつ前配合成バルブの融点以下の温度で熱処理した後、湿式抄紙することによって得られたことを特徴とするアルカリ電池用セバレーターの製法が提供される。

【 0 0 1 0 】また、本発明によれば、ポリビニルアルコール含量が 1 . 0 ないし 1 0 . 0 重量%のポリオレフィン系合成バルブを、乾燥状態にて、1 0 0 ℃以上かつ前配合成バルブの融点以下の温度で熱処理したもの 4 0 ないし 9 5 重量%にポリオレフィン系熱融着繊維バインダー 5 ないし 6 0 重量%を混合して湿式抄紙して乾燥後、前配合成バルブの融点以下かつ前記ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融点以上の温度で熱融着することによって得られたことを特徴とするアルカリ電池用セバレーターが提供される。

【 0 0 1 1 】また、本発明によれば、前記合成バルブが、エマルジョンをフラッシュ紡糸して作製されたものである上記アルカリ電池用セバレーターが提供される。

【 0 0 1 2 】また、本発明によれば、界面活性剤が前記熱処理の前段階あるいは後段階で存在する上記アルカリ電池用セバレーターが提供される。

【 0 0 1 3 】また、本発明によれば、前記ポリオレフィン合成バルブの比表面積が $0 . 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である上記アルカリ電池用セバレーターが提供される。

【 0 0 1 4 】また、本発明によれば、前記ポリオレフィン合成バルブがポリエチレン合成バルブである上記アルカリ電池用セバレーターが提供される。

【 0 0 1 5 】また、本発明によれば、請求項 1 記載のアルカリ電池用セバレーターの製法であって、乾燥状態にて、1 0 0 ℃以上、融点以下の温度で熱処理したポリオレフィン合成バルブを湿式抄紙し、1 0 0 ℃以下の熱風により乾燥することを特徴とするアルカリ電池用セバレーターの製法が提供される。

【 0 0 1 6 】また、本発明によれば、前記熱処理したポリオレフィン系合成バルブ 4 0 ないし 9 5 重量%に、ポリオレフィン系熱融着繊維バインダー 5 ないし 6 0 重量%を混合して抄紙し、乾燥後、前記ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融着温度以上、合成バルブの融点以下の温度で熱処理することを特徴とするアルカリ電池用セバレーターの製法が提供される。

【 0 0 1 7 】また、本発明によれば、前記合成バルブの融点以下かつ前記ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融着温度以上の温度で熱処理した後に、8 0 ないし 1 0 0 ℃の熱水で処理する上記アルカリ電池用セバレーターの製法が提供される。

【 0 0 1 8 】また、本発明によれば、界面活性剤が前記熱処理の前段階あるいは後段階で存在する上記アルカリ電池用セバレーターの製法が提供される。

【 0 0 1 9 】また、本発明によれば、前記ポリオレフィンの比表面積が $0 . 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である上記アルカリ電池用セバレーターの製法が提供される。

【 0 0 2 0 】また、本発明によれば、前記ポリオレフィン合成バルブがポリエチレン合成バルブである上記アルカリ電池用セバレーターの製法が提供される。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】本発明においては、ポリビニルアルコール含量が 1 . 0 ないし 1 0 . 0 重量%のポリオレフィン合成バルブを乾燥状態にて、1 0 0 ℃以上、当該合成バルブの融点以下の温度で熱処理を行った後にアルカリ電池用セバレーターとして形成する点に重要な特徴を有するものである。この処理を行うことにより、ポリビニルアルコールの親水付与性を維持したまま、粘着性を軽減させることができ、その結果、十分な空隙率を有したシートが得られるものである。

【 0 0 2 2 】ポリビニルアルコール含量が上記範囲でポリオレフィン系合成バルブに含まれていることによって、セバレータに十分な親水性が付与される。ポリビニルアルコール含量が 1 . 0 %未満ではセバレータに十分な親水性を付与することが困難であり、また 1 0 . 0 %を超えると合成バルブ繊維間の粘着が大となり、電解液を保液するための空間を十分に確保することができなくなる傾向にある。なお、合成バルブに付着したポリビニルアルコールは、熱処理により親水付与性と粘着性を減じるが、驚くべきことに、合成バルブの湿式抄紙の過程で、親水付与性のみが回復し、アルカリ電池用セバレーターとして好適な素材となる。

【 0 0 2 3 】この際、合成バルブとしては、溶液またはエマルジョンをフラッシュ紡糸して作製されたものであって、比表面積が $0 . 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上のものが好ましい。合成バルブが、溶液またはエマルジョンをフラッシュ紡糸して作製されたものであることにより、多分岐の繊維となっており相互の絡み合いが大きく、湿式抄造が可能であり、更に、ポリビニルアルコール含量が 1 . 0 ないし 1 0 . 0 重量%、好ましくは 1 . 5 ないし 1 0 . 0 重量%とすることにより、十分な強度のシートを得ることができる。

【 0 0 2 4 】以下、本発明の説明を簡略化するために、上記、ポリビニルアルコール含量が 1 . 0 ないし 1 0 . 0 重量%のポリオレフィン系合成バルブを乾燥状態にて、1 0 0 ℃以上、当該合成バルブの融点以下の温度で熱処理を行ったものを、単に、「熱処理済の合成バルブ」と称することがある。

【 0 0 2 5 】本発明の、アルカリ電池用セバレーターの組成としては、合成バルブ単独の場合と、合成バルブとポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの混合系の場合とがある。熱処理済の合成バルブ単独でセバレータを作成する場合には、湿式抄紙後に 1 0 0 ℃以下の温度で、かつ、熱風で乾燥させることが重要な特徴である。乾燥

をドラム型やヤンキー型の乾燥機を用いて行くと、シート表面の緊密度が上昇するため、セバレータの吸液性が低下するために好ましくない。セバレータ作製の過程で、界面活性剤を内在させることにより、吸液性や保液性等のセバレータとしての特性を一層向上させることができる。界面活性剤は、熱処理の前段階あるいは後段階のいずれの時点で存在してもよい。

【0026】混合系の場合は、前記熱処理済の合成バルブとポリオレフィン系熱融着繊維バインダーとを混合した後に湿式抄紙し、乾燥後、ポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの融着温度以上で、合成バルブの融点以下の温度で熱処理を行う。熱融着繊維バインダーの使用により、シートの強度は増大する。熱処理後には80ないし100℃の熱水で処理を行う。この熱水による処理を行うことによって、前記熱処理によって一旦低下した親水性が復元する。熱水による処理としては、80ないし100℃の熱水に10秒以上、好ましくは3.0秒以上浸漬した後に乾燥する方法が挙げられる。また乾燥は100℃以下の熱風で行われる。このセバレータ作製の過程で界面活性剤を内在させる場合においては、上記熱水処理は行われない。

【0027】＜本発明のアルカリ電池用セバレータの特徴＞本発明のアルカリ電池用セバレータは、原料として安価な合成バルブを使用し、通常の抄紙方法により製造することができるため、安価なものとなることができ、かつアルカリ電池用セバレータとしての適性を備えたものとなる。また、本発明のアルカリ電池用セバレータは、比表面積が0.1m²/g以上のポリオレフィン合成バルブを使用していることから、特に保液性に優れ、仕上がり厚みが0.10ないし0.40mmに於いて、35重量%濃度の水酸化カリウム(KOH)溶液の保液率が400重量%以上という優れた物性を有するものである。

【0028】＜原料素材＞本発明に於いて用いられる合成バルブは、それ自体は公知のものであり、製法の詳細は、Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed. Vol. 19 P420ないし425に詳細に説明されている。好ましい方法としては、たとえば、溶液フラッシュもしくはエマルジョンフラッシュを行った後に叩解処理をする方法などが例示される。なかでも、ポリビニルアルコール(PVA)を親水化剤としてエマルジョンを作製した後にフラッシュし、その後リファイナーにより叩解する方法によって製造されたものが好適に使用される。エマルジョンフラッシュ法により作製された合成バルブにおいては、ポリビニルアルコールとポリオレフィンが強固に結合しており、離解、抄紙の過程でポリビニルアルコールが遊離して出てくることはない。

【0029】ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1等のオレフィンの単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチ

レン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体等のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体などが例示されるが、なかでも、ポリビニルアルコールとの結合性からポリエチレンが好適に使用される。

【0030】また、合成バルブの平均繊維長は、0.1ないし10mmであることが好ましい。0.1mm以下では、繊維間の絡み合いが小さく実質的にシートにすることが難しく、10mm以上では湿式抄紙で均質なシートとすることが難しい。更に、合成バルブの濾水度は1.0ないし20秒/g、とくに2.0ないし10.0秒/gであることが好ましい。1.0秒/g以下では十分なシート強度が得られず、20秒/g以上ではシートが緊密となり過ぎ保液性が低下する傾向がある。

【0031】本発明に於いては、合成バルブに対して1.0ないし10.0重量%のポリビニルアルコールが親水性を与える目的で添加される。ポリビニルアルコールとしては、通常のポリビニルアルコールがなんら制限なく用いることができるが、中でも、ケン化度が70モル%以上、重合度が1500以下のものが好適に使用される。ケン化度が70モル%未満では、ポリビニルアルコールがアルカリ電解液中で変質する傾向があり、重合度が1500を超えると、合成バルブへの親水性の付与性が劣る傾向にある。ポリビニルアルコールを含んだ合成バルブは、前述したように、100℃以上の熱処理により親水性が消失または低下するが、80ないし100℃の熱水で処理することにより、再び親水化性能が復元する。

【0032】ポリビニルアルコールの添加は、エマルジョンフラッシュ法にあっては、エマルジョン工程で行われる。その他の製法にあっては、叩解工程またはそれ以降の工程で添加が行われる。

【0033】本発明の他の態様に於いては、シートに強度を与える目的でポリオレフィン系熱融着繊維バインダーが使用される。熱融着繊維としては、単体成分からなる繊維と、2種以上の成分からなる複合繊維がある。単体成分の繊維の例としては、主材と同じ形態で主材よりも融点の低い合成バルブ、低融点樹脂を溶融紡糸した単繊維等が挙げられる。複合繊維の形態としては、高融点樹脂を芯とし、低融点樹脂を鞘とした鞘芯、偏芯鞘芯型、あるいは双方を貼り合わせたサイドバイサイド型等が挙げられるが、本発明においては、いずれも使用することができる。

【0034】高融点樹脂の例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1等のオレフィンの単独重合体などが例示され、低融点樹脂の例としては、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体等のエチレンと他の α -オレフィンとの共重合体などが挙げられる。中でも、複合繊維が好適に

使用されるが、その中でも、芯にポリプロピレン、鞘に低密度ポリエチレンを使用したものが、とくに好適に使用される。

【0035】単繊維、複合繊維の繊維径と繊維長には特に制限はないが、繊維径は0.1ないし20デニール、繊維長は0.1ないし20mmのものが好ましく使用される。このバインダー繊維は、前記熱処理済の合成バルブ40ないし95重量%に対して5ないし60重量%の割合で使用するが、特に10ないし30重量%とすることが好ましい。5重量%未満ではシートへの強度付与が充分でなく、60重量%を超えると、合成バルブの比率が下がるため、アルカリ電池用セパレーターとして必要とされる吸液性、保液性等の性能が充分でなくなる。

【0036】＜界面活性剤＞本発明においては、熱融着繊維の融着のために行う熱処理によってもたらされるポリビニルアルコールの親水性性能の消失または低下を補うため、また、熱処理済の合成バルブ単独使用の場合においては、より親水性を向上させるために、界面活性剤を添加することが推奨される。界面活性剤の種類としては、イオン系、非イオン系共に使用可能であるが、非イオン系の界面活性剤を用いる場合には、HLB値が5以上のものが好ましく使用される。

【0037】アニオン性界面活性剤としては、オレイン酸カリ石鹸、ステアリン酸ソーダ石鹸、混合脂肪酸ソーダ石鹸等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニールスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、アルケニルコハク酸塩、アルカンスルホン酸塩などが例示される。

【0038】非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン（モノ、ジ、トリ）アルキレート、ポリオキシエチレンソルビタン（モノ、ジ、トリ）アルキレート、グリセロールアルキレート、グリセラライドアルキレン、ポリオキシエチレングリコールアルキレート、ポリオキシエチレンアルキレート、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどが例示される。

【0039】またカチオン性界面活性剤としては、アルキルアミンアセテート、アルキルアミン塩酸塩、アルキルアミンオレエート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベタイン、アルキルジメチルアミンオキサライドなどが例示される。

【0040】界面活性剤の添加量は、種類、ならびに主材である合成バルブ中のポリビニルアルコールの量によっても異なるが、アルカリ電池用セパレーターに対しては、0.01ないし10重量%、とくに0.5ないし5重量%の添加が好ましい。界面活性剤の添加は、合成バルブ単独系においては、乾燥処理後、もしくは湿式抄紙後の湿潤シートに添加されるが、混合系においては、通常、熱融着繊維の熱融着処理後、あるいは湿式抄紙後の湿潤シートに行ってもよく、それらを併用してもよい。また、非イオン系界面活性剤にあっては、当初より合成バルブに添加付着させる方法も採用される。

【0041】＜シート化＞本発明においては、上述した熱処理済の合成バルブ、または熱処理済の合成バルブとポリオレフィン系熱融着繊維バインダーとを混合した後湿式抄造することによりシートが製造される。湿式抄造ではワイヤー上に湿潤シートが抄き上げられるが、この湿潤シートをサクシオン脱水のみ、または、サクシオン脱水及び軽いプレス脱水が行われる。プレス脱水を強くし過ぎると、シートは緊密となり吸液性が低下する。シートの乾燥は前述した理由から熱風で行うことが必須である。熱処理済の合成バルブ単独で作製する場合にあっては、湿式抄紙後の乾燥は100℃以下、好ましくは40ないし80℃の熱風で行われる。また、必要に応じて界面活性剤の添加が行われるが、この場合にあっては、上記の乾燥温度の制限はない。

【0042】熱処理済の合成バルブとポリオレフィン系熱融着繊維バインダーの混合系においては、この後に熱処理が行われる。熱処理もまた熱風で行うことが好ましく、熱融着性繊維の低融点成分または熱融着成分の融点以上、主材のポリオレフィン合成バルブの融点以下の温度で行われる。好ましくは、熱融着繊維の融着成分の融点より5℃以上、ポリオレフィン合成バルブの融点より5℃以下の範囲で熱処理が行われる。この際、界面活性剤を内在させるか、もしくは、熱処理の後に80ないし100℃の熱水による処理が行われる。

【0043】熱水処理の場合にあっては、80ないし100℃の熱水に10秒以上、好ましくは30秒以上浸漬した後に乾燥が行われる。この際、乾燥は100℃以下、好ましくは40ないし80℃の熱風で行なわれ、通常乾燥炉中で行われる。乾燥時間は、風量、温度、坪量等の要因により適宜決定される。乾燥温度が100℃を超えると、シートの親水性が消失ないし低下するので好ましくない。また、この際にもドラム型乾燥機を用いた場合はシート表面の緊密度が上昇するため、吸液性の低下を招き好ましくない。なお、界面活性剤の添加が行われる場合には、上記の乾燥温度に制限はない。

【0044】抄紙機の例としては、円網、長網、短網、傾斜ワイヤー型、ツインワイヤー式等の抄紙機が挙げられ、いずれもが使用可能であるが、サクシオンボックスの取付の点から、長網、短網または傾斜ワイヤー型の抄

紙機を使用することが好ましい。

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】本発明によれば、セパレータの素材として、耐アルカリ性に優れ、表面積が大きいポリオレフィン合成バルブを使用し、親水剤として、合成バルブに強固に結合したポリビニルアルコールを使用しているため、アルカリ電解液中にあって長期に渡って安定して親水性を維持することから、電解液の吸液性と保液性に優れたアルカリ電池用セパレーターが提供される。また、界面活性剤を添加する場合にあっては、界面活性剤はポリビニルアルコールの親水性回復のために添加されるものであるから、従来の親水性付与のみを目的とする界面活性剤の添加に比べ少量で済むために、界面活性剤の劣化物によって電極への悪影響を及ぼすことを極力抑制できる。更に、熱処理済の合成バルブにポリオレフィン系熱融着繊維をバインダーとして用いた場合には、得られたアルカリ電池用セパレーターが電池組立作業時に必要とされる強度を十分に保持している。

【 0 0 4 6 】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、各物性の測定は下記の方法によって行った。

【 0 0 4 7 】＜比表面積の測定＞BET法によるN₂ガスの吸着量により測定する。

【 0 0 4 8 】＜濾水度の測定＞シート坪量を500g/m²に変更する以外には、TAPPI-T221の規格に準じて、水排出に要する時間を秒単位で測定する。濾水度は、バルブのg当たりの時間で表す。

【 0 0 4 9 】＜電解液の保液率の測定方法＞試験片は100×100mmとし、シート3枚のそれぞれのほぼ中央部から1枚ずつ計3枚採取する。室温状態での重量を1mgまで測定する。次に室温(25±2℃)の35重量%濃度の水酸化カリウム(KOH)溶液に試験片を広げて浸し、30分間以上放置させたのち、液中から引き上げて試験片の一つの角をクリップして吊り下げ、10分後の試験片重量を測定し、次の式によって保液率を求めた。

$$A_0 = \frac{W_1 - W_0}{W_0}$$

ここに、A₀ : 電解液の保液率

W₀ : 乾燥時の試験片の重量(g)

W₁ : 含液時の試験片の重量(g)

【 0 0 5 0 】＜吸液性の評価方法＞長さ20cm、幅1.5cmの試験片を採取し、水平にした棒に上端を止め、垂直に垂らし、試験片の下端5mmを35重量%濃度の水酸化カリウム(KOH)溶液に浸し、5分後にKOH溶液が上昇した高さを測定した。

【 0 0 5 1 】＜耐アルカリ性の評価方法＞35重量%濃度の水酸化カリウム(KOH)溶液に試験片を広げて、

室温にて7日間浸漬する。その後、中和点に達するまで水洗し、乾燥させた状態で吸液性の測定を行った。

【 0 0 5 2 】＜シート強度の測定方法＞試験片を、幅15mm、長さ100mmとし、長さ方向に100mm/分の速度で引っ張り、破断時の強度を5回測定し、その平均値を求めた。

【 0 0 5 3 】＜実施例1＞じゃま板を具備した30リットル容量の攪拌機付オートクレーブ中に、n-ヘキサン10リットル(23℃)、水10リットル(23℃)、高密度ポリエチレン樹脂1,000g、ポリビニルアルコール[PVA、ケン化度:99%、4%水溶液粘度(20℃):4.6ないし6.0cps、商品名ゴーセノールNL-05、日本合成化学工業(株)製]50gを投入して回転数900r.p.mで攪拌しながら、混合液の液温が140℃になるまで昇温した。次いで、混合液の液温を140℃に保持して、さらに、30分間攪拌を続け、懸濁液を得た。

【 0 0 5 4 】次いで、この懸濁液を、オートクレーブに取り付けられた直径3mm、長さ20mmのノズルよりパイプを経て、空素雰囲気下、かつ、-400mmHgの圧力下にあるドラム内に噴出(フラッシュ)させて繊維状物を得た。

【 0 0 5 5 】次いで、繊維状物を受容器内で10g/リットル濃度の水スラリーとした後、直径12インチのディスク型リファイナーで叩解し、バルブ状物を得た。このようにして得られたポリエチレン合成バルブの物性を下記に示す。

平均繊維長	1.5mm
比表面積	9.8m ² /g
濾水度	15.0sec/g
PVA含量	4.0重量%
融点	135℃

【 0 0 5 6 】上記の高密度ポリエチレン合成バルブを、乾燥状態で、循環式熱風乾燥機にて、125℃で5分間熱処理を行った。熱処理後の高密度ポリエチレン合成バルブをJIS型バルバーにて離解し、25×25cmの角型抄紙器にて抄紙した。得られた湿潤シートを循環式熱風乾燥機にて、50℃で1時間乾燥を行い、シート状物を得た。得られたシートの物性を表-1に示す。

【 0 0 5 7 】＜実施例2＞オートクレーブ中へ添加するポリビニルアルコールの量を30gとする以外は実施例1と同様にしてポリエチレン合成バルブを得た。その物性を下記に示す。

平均繊維長	1.2mm
比表面積	8.2m ² /g
濾水度	7.5sec/g
PVA含量	3.0重量%
融点	135℃

上記の合成バルブを実施例1と同様にして循環式熱風乾燥機にて、125℃で5分間、熱処理を行った。熱処理

後の高密度ポリエチレン合成バルブと、繊維径 1.5 デニール、繊維長 5 mm の芯部がポリプロピレンで鞘部が低密度ポリエチレン（融点 = 110℃）の複合繊維とを、80/20 の割合で混合し、JIS 型バルバーにて離解し、25×25 cm の角型抄紙器にて抄紙した。得られた湿潤シートを循環式熱風乾燥機にて、50℃で1時間乾燥を行いシート状物を得た。このシートを更に循環式熱風乾燥機にて、125℃で5分間熱処理を行った。その後、90℃の熱水に1分間浸漬し、再度循環式熱風乾燥機にて50℃で30分間乾燥を行い、目的とするシートを得た。得られたシートの物性を表-1に示す。

【0058】＜実施例3＞オートクレーブ中へ添加するポリビニルアルコール量を20gとする以外は、実施例1と同様にしてポリエチレン合成バルブを得た。その物性を下記に示す。

平均繊維長	1.2 mm
比表面積	6.2 m ² / g
濾水度	5.0 sec / g
PVA 含量	2.0 重量%
融点	135℃

上記合成バルブを実施例1と同様にして循環式熱風乾燥機にて、125℃で5分間、熱処理を行った。熱処理後の高密度ポリエチレン合成バルブと、繊維径 1.5 デニール、繊維長 5 mm の芯部がポリプロピレンで鞘部が低密度ポリエチレン（融点 = 110℃）の複合繊維とを、80/20 の割合で混合し、JIS 型バルバーにて離解し、25×25 cm の角型抄紙器にて抄紙した。得られた湿潤シートを循環式熱風乾燥機にて、50℃で1時間乾燥を行いシート状物を得た。このシートを更に循環式熱風乾燥機にて、125℃で5分間熱処理を行った。その後、界面活性剤（ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム）をシートに対し1重量%を水溶液にて添加し、再度循環式熱風乾燥機にて50℃で30分間乾燥を行い、目的とするシートを得た。得られたシートの物性を表-1に示す。

【0059】＜比較例1＞実施例1で得られた高密度ポリエチレン合成バルブを熱処理せずに、直ちに、JIS 型バルバーにて離解し、25×25 cm の角型抄紙器にて抄紙した。得られた湿潤シートを循環式熱風乾燥機にて、50℃で1時間以上乾燥を行いシートを得た。このシートの物性を表-2に示す。

【0060】＜比較例2＞実施例2で得られた高密度ポリエチレン合成バルブを熱処理せずに、直ちに、繊維径

1.5 デニール、繊維長 5 mm の芯部がポリプロピレンで鞘部が低密度ポリエチレン（融点 = 110℃）の複合繊維とを、80/20 の割合で混合し、JIS 型バルバーにて離解し、25×25 cm の角型抄紙器にて抄紙した。以下実施例2と同様にして目的とするシートを得た。得られたシートの物性を表-2に示す。

【0061】＜比較例3＞実施例3で得られた高密度ポリエチレン合成バルブを熱処理せずに、直ちに、繊維径 1.5 デニール、繊維長 5 mm の芯部がポリプロピレンで鞘部が低密度ポリエチレン（融点 = 110℃）の複合繊維とを、80/20 の割合で混合し、JIS 型バルバーにて離解し、25×25 cm の角型抄紙器にて抄紙した。以下実施例3と同様にして目的とするシートを得た。得られたシートの物性を表-2に示す。

【0062】＜比較例4＞オートクレーブ中へ添加するポリビニルアルコール量を4gとする以外は、実施例1と同様にしてポリエチレン合成バルブを得た。得られた合成バルブの物性を下記に示す。

平均繊維長	1.5 mm
比表面積	5.4 m ² / g
濾水度	0.5 sec / g
PVA 含量	0.4 重量%
融点	135℃

上記高密度ポリエチレン合成バルブを、乾燥状態で、循環式熱風乾燥機にて、125℃で5分間、熱処理を行った。熱処理後の高密度ポリエチレン合成バルブをJIS 形バルバーにて離解し、25×25 cm の角型抄紙器にて抄紙した。得られた湿潤シートを循環式熱風乾燥機にて、50℃で1時間乾燥を行いシートを得た。得られたシートの物性を表-2に示す。

【0063】＜比較例5＞ポリプロピレン乾式不織布（溶融紡糸タイプ）のセパレーターについて同様の性能試験を行った。その結果を表-2に示す。

【0064】表-1および表2の結果より、実施例1のアルカリ電池用セパレーターは、比較例1の同一合成バルブを熱処理せずに使用したアルカリ電池用セパレーターに比べて、保液率、吸液性ならびに耐アルカリ性が格段に優れていることが認められる。また、実施例2と比較例2、実施例3と比較例3とは、それぞれ、同一合成バルブを用い、実施例では熱処理して使用し、比較例では熱処理せずに使用している。この場合でも、実施例の方が、保液率、吸液性ならびに耐アルカリ性が優れていることが認められる。

【0065】

表-1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
坪量 [g/m ²]	6 0	6 0	6 0
厚み [mm]	0. 3 1	0. 3 0	0. 3 1
保液率 [%]	5 8 7	4 3 3	6 1 3
吸液性 [mm]	3 8. 9	4 6. 0	5 8. 3
耐アカリ性[mm]	4 4. 5	4 3. 2	5 0. 3
シート強度 [kg/15mm]	0. 8 7	0. 9 7	0. 8 8

【 0 0 6 6 】

表-2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
坪量 [g/m ²]	6 0	6 0	6 0	6 0	3 0
厚み [mm]	0. 3 1	0. 3 0	0. 3 1	0. 3 1	0. 1 2
保液率 [%]	4 5 3	2 5 1	4 0 0	0	3 3 6
吸液性 [mm]	1 4. 3	1 6. 8	3 6. 0	0	4 6. 5
耐アカリ性[mm]	1 5. 6	1 6. 3	3 1. 2	測定せず	0
シート強度 [kg/15mm]	1. 1 0	1. 0 2	0. 9 2	0. 0 2	0. 5 4